

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11154416 A**

(43) Date of publication of application: **08 . 06 . 99**

(51) Int. Cl. **H01B 1/12**  
**C08F 8/30**  
**H01M 10/40**

(21) Application number: **09321270**

(22) Date of filing: **21 . 11 . 97**

(71) Applicant: **TOYOTA MOTOR CORP**

(72) Inventor: **NAKAJIMA TAKEHIKO**  
**YAMAMOTO TAKASHI**

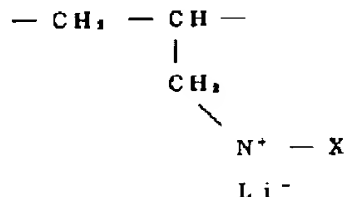
(54) **HIGH POLYMER SOLID ELECTROLYTE**

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an Li ion with respective monomer units, to form a principal chain structure having high electron attractivity, and to enhance ion conductivity by constituting it of a specific monomer unit.

SOLUTION: A solid electrolyte is composed of a monomer unit expressed by the formula. In the formula, X represents an electron attractive group, and is not particularly limited, but CF<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, F, Cl, Br, I, SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, SO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> and SO<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> are desirable. This high polymer solid electrolyte can be synthesized by using, for example, polyacrylonitrile as a starting material by an ordinary organic synthesizing method. A polymerization degree of the high polymer solid electrolyte is desirably 10 to 1,000,000. When the polymerization degree is less than 100, this solid electrolyte is a gel shape, and shows rubber like elasticity, and adhesion of a positive electrode and a negative electrode is enhanced, and contact resistance of an electrolyte and an electrode is reduced. Even it is a complete solid having a polymerization degree not less than 100, it is gelatinized by swelling by an electrolyte solvent.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-154416

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月8日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 B 1/12

H 0 1 B 1/12

Z

C 0 8 F 8/30

C 0 8 F 8/30

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

B

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 3 頁)

(21) 出願番号

特願平9-321270

(22) 出願日

平成9年(1997)11月21日

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 中島 毅彦

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 山本 尚

愛知県名古屋市昭和区山手通1-17

(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

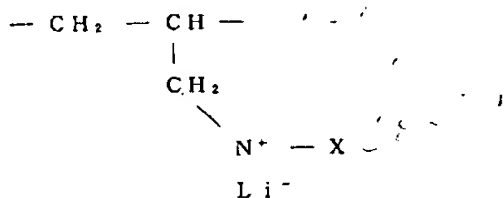
(54) 【発明の名称】 高分子固体電解質

(57) 【要約】

【課題】 イオン伝導性の高い高分子固体電解質を提供する。

【解決手段】 下式

【化1】

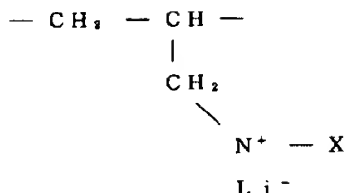


(上式中、Xは電子求引性基である)で表されるモノマー単位より構成されるポリマーを固体電解質として用いる。電子求引性基としては、CF<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、F、Cl、Br、I、SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、SO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>、SO<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下式

【化1】



(上式中、Xは電子求引性基である)で表されるモノマー単位より構成されるポリマーからなる、高分子固体電解質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子固体電解質に関する。より詳細には、リチウム二次電池の電解質として使用できる、イオン伝導性の高い高分子固体電解質に関する。

【0002】

【従来の技術】電池の電解質として固体電解質を用いることは、液体を収容するための容器が不要となり電池構造の小型簡略化が可能になり、液漏れ、蒸発散失の心配がなく、耐久性及び長期信頼性に優れた電池を構成することができるという利点を有している。

【0003】このような固体電解質としては、従来、ポリエチレンオキシド(PEO)、ポリプロピレンオキシド(PPPO)等の高分子化合物にアルカリ金属塩(例えば過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF<sub>4</sub>)等)を複合化した高分子固体電解質が知られている。

【0004】しかしながら、このようなPEO系高分子固体電解質を用いた二次電池は、電池特性として電解液を用いたものと比較してそれほど際立ったものではなく、また充放電サイクルを繰り返すと、PEOが負極のリチウムと反応して、負極と電解質の間の界面に電子伝導性の低い酸化リチウム等の被膜が形成してしまうため、充放電特性が低いといった問題があり、実用化には到っていないかった。

【0005】このような問題を解決するため、特開平7-320781号公報では、負極と反応しにくい高分子固体電解質が提案されている。この高分子固体電解質は、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体等のビニル共重合体に、LiClO<sub>4</sub>等の従来より用いられている電解質塩を複合化したものである。この高分子固体電解質は、金属リチウム等より形成された負極と反応しにくいため、充放電サイクルを繰り返しても内部抵抗が上昇しにくく、充放電サイクル特性にすぐれたリチウム二次電池が得られるとされている。

【0006】

(2)

特開平11-154416

2

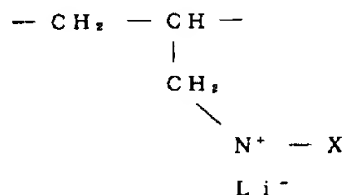
【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この開示されたビニル共重合体系固体電解質は、Li<sup>+</sup>の移動がポリマー鎖のセグメント運動に起因しているため低温時におけるイオン伝導性が低いという問題がある。さらに、この固体電解質においては、アニオン及びカチオンの両者が電荷を運ぶが、アニオンは電極側に受入れ先がなく、充放電の末期にはこの受入れ先のないアニオンが過飽和となり内部抵抗が増大するという問題がある。

【0007】そこで本発明者らは先に、各モノマー単位ごとにLi<sup>+</sup>イオンを有し、電子求引性の高い主鎖構造とすることによりイオン伝導性を高くすることを提案したが、このような構造を有するポリマーを製造するには特殊な合成法が必要であり、かつその合成が困難であった。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記問題点を解決するために本発明によれば、下式

【化2】



(上式中、Xは電子求引性基である)で表されるモノマー単位より構成されるポリマーからなる、高分子固体電解質が提供される。この高分子電解質は、その分子主鎖内に電子求引性基を有するため、アニオン電荷の非極在化が促進され、その結果Li<sup>+</sup>イオンも非極在化して移動し易くなり、イオン伝導性が向上する。また、電荷はLi<sup>+</sup>イオンによってのみ運ばれるため、従来のようなアニオンの過飽和によって生ずる内部抵抗の増大の問題がない。

【0009】

【発明の実施の形態】上記のように、本発明の高分子固体電解質は、その分子主鎖内に電子求引性基を有することを特徴としている。この電子求引性基としては特に制限はなく、例えばCF<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、F、Cl、Br、I、SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、SO<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、SO<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>等が例示される。本発明の高分子固体電解質は、通常有機合成法により、例えばポリアクリロニトリルを出発材料として用いて合成することができる。

【0010】本発明の高分子固体電解質の重合度は、好ましくは10~1,000,000であり、10未満であると電解質が液体になるおそれがあり、一方1,000,000を越えると固くなり機械的強度及びイオン伝導性に問題が生ずるおそれがある。さらに、重合度が100未満であれば、この固体電解質はゲル状であり、ゴム状の弾性を示すため正

3

極及び負極との密着性が高くなり、電解質と電極との接触抵抗を低減することができる。重合度が100 以上であり完全な固体であっても、従来用いられている電解質及び溶媒を用いてこの固体電解質を膨潤させることによりゲル状にすることができる。

【0011】この固体電解質を膨潤させるために用いてよい電解質としては、過塩素酸リチウム ( $\text{LiClO}_4$ )、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム ( $\text{LiSCF}_3$ )、六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ )、四フッ化ホウ酸リチウム ( $\text{LiBF}_4$ )、六フッ化ヒ酸リチウム ( $\text{LiAsF}_6$ )、六フッ化アンチモン酸リチウム ( $\text{LiSbF}_6$ )、リチウムトリフルオロメタンスルホン酸イミド ( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ) 等が例示される。

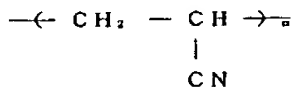
【0012】溶媒としては非プロトン性溶媒、例えばエチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、 $\gamma$ -ブチロラクトン（ $\gamma$ -BL）、スルホラン（SL）、1,2-ジメトキシエタン（DME）、1,2-ジエトキシエタン（DEE）、エトキシメトキシエタン（EMC）、テトラヒドロフラン（THF）、2-メチルテトラヒドロフラン（2M-THF）、1,3-ジオキソラン（DOXL）、4-メチル-1,3-ジオキソラン（4M-DOXL）等を単独でもしくは混合物として用いることができる。

【0013】また、本発明の高分子固体電解質を電解質として用いることにより、リチウム二次電池が構成される。このリチウム二次電池は正極と、負極と、上記の高分子固体電解質から構成される。この二次電池の正極及び負極は通常のリチウム二次電池に用いられているものを使用することができ、例えば負極としては、金属リチウム、もしくはリチウム-アルミニウム、リチウム-炭素等のリチウム合金を用いることができ、正極活物質としては、マンガン、コバルト、ニッケル、バナジウム、ニオブ等の酸化物を用いることができる。

【 0 0 1 4 】

【实施例】下式

【化3】



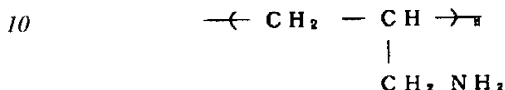
のポリアクリロニトリル56g をジエチレングリコールジメチルエーテル ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ) 1500ml に入

(3)

4

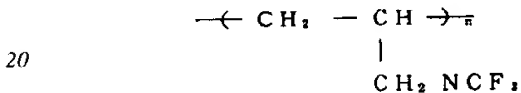
れ、0℃において $\text{BH}_3\cdot\text{SCH}_3$ を240.3g滴下し、徐々に室温まで、次いで40℃まで昇温させた。次いで150℃に加熱してこの150℃に36時間保持し、 $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ を除去した。放冷後0℃に冷却し、6NのHClを14リットル加え、2時間還流した。放冷後0℃において7NのNaOHを24リットル加え、濾過し、水洗し、さらにジオキサン、次いでエーテルで洗浄した。その後、減圧乾燥して下式で表わされる中間体Aを60g得た。

【化4】



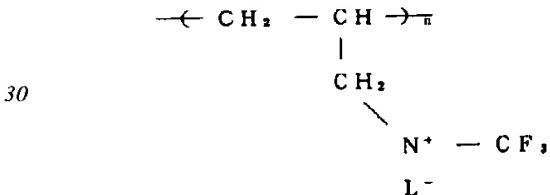
【0015】この中間体A 88g を、1,2-ジクロロエタン1500mlに加え、20℃において $(C_2H_5)_3N$ を467g及び $(CH_3)_2O$ を1300g 加え、60℃において10時間放置した。放冷後、水洗、ジオキサン洗浄、エーテル洗浄を行い、12時間減圧乾燥によって下式で表わされる中間体Bを126g得た。

【化5】



【0016】この中間体B10gをTHF40mlに加え、30分間攪拌後、 $-20^{\circ}\text{C}$ においてさらに1.6Mのt-BuLiを96.7ml加えて、15時間放置し、室温において一晩放置した。次いで濾過し、ジオキサン洗浄し、減圧乾燥して下式で表わされる本発明の高分子固体電解質を7.8g得た。

【化6】



【 0 0 1 7 】

【発明の効果】本発明の高分子固体電解質は、その主鎖中に電子求引性基を有するため、アニオン電荷の非極在化が促進され、結果的にリチウムカチオンも非極在化して移動が容易になり、イオン伝導性が向上する。さらに、電荷はリチウムカチオンのみによって運ばれるため、アニオンの移動によって生ずる内部抵抗の増加を防ぐことができる。